

1. Брик М. Т. Энциклопедия мембран / М. Т. Брик. – К. : Вид. дім. «Києво-Могилянська академія». – 2006. – Т. 2. – 684 с.
2. Федотов Ю. А., Кириш Ю. Е. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов / Ю. А. Федотов, Ю. Е. Кириш. – Москва-Владимир : ОАО «Полимерсинтез», ГНЦ РФ Научно-исслед. физико-хим. институт им. Л. Я. Карпова. – 2001. – 438 с.
3. Брик М. Т. Энциклопедия мембран / М. Т. Брик. – К. : Вид. дім. «Києво-Могилянська академія». – 2005. – Т. 1. – 658 с.
4. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг. – М. : Химия. – 1991. – 335 с.
5. Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Баран Н. М. Модифіковані полівінілпіролідом поліамідні мембрани / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2006. – Т. 55. – С. 19–23.
6. Мульдер М. В. Введение в мембранную технологию / М. В. Мульдер. – М. : Мир. – 1999. – 514 с.

L. Solodka, A. Burban, G. Budinkevich, L. Momot

DEVELOPMENT OF PHASE-INVERSION METHOD OF ULTRAFILTRATION POLYAMIDE MEMBRANES FORMING

Phase-inversion method of dryly-wet forming of ultrafiltration polyamide membranes on the basis of formic acid solutions of polyamide-6 in the presence of pores formation agents was developed. Optimum composition of watering solution and optimum terms of forming of ultrafiltration polyamide membranes were determined.

УДК 542.816:66.081

Бурбан А. Ф., Солодка Л. М., Борис І. І., Момот Л. М.

ПРИЩЕПЛЕНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СУЛЬФОВМІСНИХ МОНОМЕРІВ НА ПОВЕРХНІ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН

Розроблено ефективні способи хімічної модифікації поверхні целюлозних мембран. Шляхом радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфо-кислоти на поверхні целюлозних мембран одержано заряджені мембрани з новими функціональними характеристиками, що значно розширює галузі їх застосування. Методом ІЧ спектроскопії встановлено хімічне прищеплення стиренсульфо-кислоти до поверхні целюлозної мембрани. Потенціометричним титруванням визначено повну обмінну ємність хімічно модифікованих мембран, а наявність заряду на їх поверхні підтверджено даними зі зміни ζ -потенціалу поверхні целюлозних мембран.

Вступ

Широке впровадження мембранних методів у процеси очищення природних та стічних вод, у харчову і фармацевтичну промисловість тісно пов'язане з екологічною безпечністю мембран та їх енергетичною ефективністю. Загальною проблемою при експлуатації мембранних установок є забруднення мембран та їх біообростання. При біологічному забрудненні мікроорганізм

ми не тільки осаджуються на поверхні мембран, але в подальшому й розмножуються, що призводить до руйнування мембран та вторинного забруднення очищеної води продуктами їх метаболізму.

У баромембранних процесах водопідготовки широкого застосування набули целюлозні мембрани внаслідок їх низької вартості та відносної стійкості до окиснення хлором. Однак целюлозні

мембрани є чутливими як до зміни рН, так і до підвищення температури середовища. Серед великої кількості мембранних матеріалів, що успішно використовуються у різноманітних процесах та технологіях, в останній час все більшого значення набувають заряджені мембрани, на зовнішній поверхні та (або) на поверхні пор яких є функціональні групи, здатні до дисоціації з утворенням фіксованих макроїонів. Заряджені мембрани можна отримати різноманітними методами. Вони широко застосовуються у процесах мембранного розділення низько- та високомолекулярних йоногенних речовин, для іммобілізації каталізаторів, ферментів, в енергозберігаючих та конверсійних системах (в паливних елементах та електролізерах) тощо.

Заряджені мембрани часто формують поширеним методом полімеризації чи поліконденсації мономерів, які містять хоча б одну йоногенну групу. Кополімеризацію проводять у тонких шарах на антиадгезійних підкладках. Одержані йонообмінні мембрани мають високі механічні характеристики [1-6] та чітко визначену кількість позитивно чи негативно заряджених груп. Перевагою цього методу є хімічна однорідність йоногенного полімеру в усьому об'ємі сформованої мембрани. Однак наявність йоногенних груп у всьому об'ємі мембрани або в її глибших шарах, які виконують механічну функцію, призводить до погіршення властивостей мембрани (набрякання, нестабільність структури тощо).

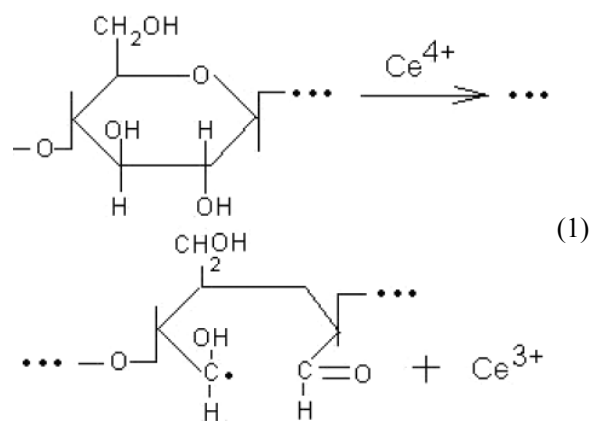
З цієї точки зору більш перспективним є метод прищепленої полімеризації сульфовмісних вінілових мономерів до поверхні полімерних мембран. Суть даного методу полягає у прищепленні на інертну полімерну основу мономера з йоногенними групами або групами, здатними до полімер-аналогічних перетворень з утворенням заряджених груп [1-3, 7]. Введення йоногенних груп у бічні ланцюги не позбавляє вихідні плівки еластичності, а сформовані таким чином заряджені мембрани характеризуються високою механічною міцністю, селективністю, термічною та хімічною стабільністю.

Прищеплена полімеризація вінілових мономерів з використанням окисно-відновних ініціюючих систем та окисників досить широко використовується для функціоналізації поверхні целюлозних мембран [8-12]. Принцип методу полягає в тому, що окиснення полімерів, що містять здатні до окиснення групи (зокрема, OH-групи), проходить через стадію утворення макрорадикалів, які ініціюють прищеплену кополімеризацію [8].

Розрізняють два типи окисно-відновних ініціюючих систем, в яких целюлоза використовується як відновник [10]. Система I типу характеризується тим, що окисно-відновний процес не супроводжується утворенням низькомолекулярно-

го радикала. До неї належать системи целюлоза (або її похідні) + метали змінної валентності (Ce, Co, Mn, V, Ag). В системах II типу (ксантогенат целюлози + пероксид водню, лужна целюлоза+кисень, целюлоза+NaClO₂ або NaJO₄ тощо) бімолекулярна реакція між окисником і відновником супроводжується утворенням макрорадикала целюлози, який ініціює прищеплену кополімеризацію, та низькомолекулярного радикалу, який ініціює гомополімеризацію.

Найбільш відомим є спосіб ініціювання прищепленої кополімеризації, який полягає у використанні йонів церію для окиснення OH-груп молекули целюлози [8, 13]. Утворення макрорадикалів при окисненні целюлози солями церію (IV) проходить, ймовірно, шляхом окиснення гліколевої групи з одночасним розривом зв'язку між атомами C₂ і C₃ за схемою (1):



Це припущення експериментально підтверджено низкою авторів [14-17]. Вони показали, що при використанні як вихідного продукту частково метильованої целюлози, в якій немає вільних гліколевих груп, прищеплена кополімеризація не відбувається, в той час як при використанні неметильованої целюлози за тих самих умов утворюються кополімери, що містять 30-50 % прищепленого полімеру [14].

Метою нашої роботи була розробка ефективних способів функціоналізації поверхні целюлозних мембран шляхом прищеплення сульфовмісних мономерів. Для одержання заряджених мембран нового типу було використано прищеплену кополімеризацію стиренсульфокислоти на поверхні целюлозних мембран з використанням двох окисно-відновних ініціюючих систем: Ce⁴⁺+HNO₃ та NaJO₄.

Матеріали та методи

Об'єкти дослідження та реагенти

У дослідженні використовували комерційні целюлозні мембрани C100 F (Nadir, Німеччина) з cut-off 100кД та об'ємним потоком води 200-

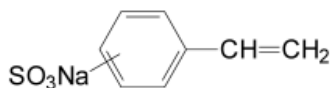
400 л/м²-год, затримувальна здатність яких представлена в табл. 1.

Таблиця 1. Затримувальна здатність целюлозних мембран відносно речовин – калібрантів

Калібрант	Молекулярна маса, Д	Коефіцієнт затримки, %
β – лактоглобулін (0,05 %)	36560	> 90
Декстран Т500 (1 %)	500000	> 99
Декстран Т2000 (1 %)	2000000	96 - 98

Випробування проводили при тиску $3 \cdot 10^5$ Па і температурі 293 К; робочий інтервал рН – 1-11. Максимальна температура, за якої мембрана зберігала стійкість, 328 К.

Для функціоналізації поверхні целюлозних мембран методом прищепленої полімеризації використовували натрієву сіль стиренсульфокислоти – функціональний мономер структурної формули:



Як ініціатори процесу прищепленої кополімеризації використовували окисно-відновну систему церійамонійнітрат $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ + нітратна кислота (HNO_3) та окисник - періодат натрію NaIO_4 .

Модифікування целюлозних мембран та дослідження їх властивостей

Модифікування поверхні целюлозних мембран з використанням NaIO_4 (10 ммоль/л) чи $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (10 ммоль/л) + HNO_3 (0,6 моль/л) проводили шляхом обробки зразків мембран водними розчинами цих ініціаторів протягом 1 год. при температурі 323 К. Для проведення реакції прищепленої кополімеризації оброблені ініціаторами мембрани промивали дистильованою водою, після чого занурювали у водний розчин стиренсульфокислоти.

Процес радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфокислоти на поверхні целюлозних мембран протікав при температурі 323 К. Концентрація стиренсульфокислоти становила 1,2 та 3 %; реакція тривала від 1 до 4 год і зупинялась ретельним промиванням зразків мембран дистильованою водою.

Для вивчення водопроникності мембран використовували комірку проточного типу, де робочий тиск задавали за допомогою стисненого азоту і підтримували сталим – 0,15 МПа. Для зменшення впливу концентраційної поляризації на процес ультрафільтрації використовували перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки, швидкість обертання якої дорівнювала 500 ± 10 об./хв.

Об'ємний потік крізь мембрану (продуктивність щодо води) обчислювали за формулою (2):

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (2)$$

де ΔV – об'єм фільтрату, який пройшов крізь мембрану, л; S – площа мембрани, м²; $\Delta \tau$ – час проходження фільтрату, год.

Для підтвердження хімічної структури модифікованих целюлозних мембран використовували метод ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, який дозволяє досліджувати зразки в широкому діапазоні довжин хвиль без зміни диспергуючого елемента, характеризується швидкою реєстрацією спектра та високою розподільною здатністю [13]. Для ІЧ-аналізу модифікованих мембран проводили їх попереднє інклюдування, тобто заміщення води в мембрані перед висушуванням на рідину з меншим поверхневим натягом на межі з повітрям. Зразки мембран послідовно поміщали у такі розчинники: етанол – ізопропанол – гексан. Гексан має найменше значення поверхневого натягу (18,4 мН/м) на межі з повітрям та легко видаляється з пор целюлозної мембрани. Тривалість витримання у кожному розчиннику – 10 хвилин. У обробленій таким шляхом модифікованій мембрані зберігаються всі параметри просторової структури [3].

Поверхневий заряд мембран визначали на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). Вимірювання ζ -потенціалу проводили відносно розчину KCl з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Повну обмінну ємність модифікованих мембран (ПОЄ) визначали методом потенціометричного титрування [18, 19] на рН-метрі рН–150 МА. Модифіковані целюлозні мембрани в Na^+ формі заливали розчином 0,1 М HCl (50 мл) і залишали на добу. Потім відбирали аліквоти (20 мл) і титрували 0,1 М NaOH.

ПОЄ розраховували за формулою (3):

$$\text{ПОЄ} = \frac{\left(V_C - \frac{V_T C_T V}{V_a} \right)}{a}, \quad (3)$$

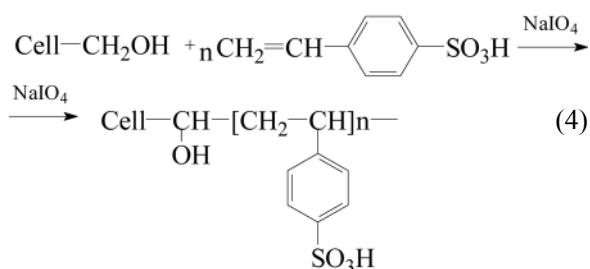
де V – об'єм HCl (л), яка взаємодіє з мембраною; V_T – об'єм NaOH (л) з концентрацією C_T (моль/л), витраченого на титрування; V_a – об'єм аліквоти (л); a – маса мембрани (г).

Результати та їх обговорення

Хімічне модифікування поверхні ультрафільтраційних целюлозних мембран шляхом радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфокислоти

Прищеплена полімеризація стиренсульфокислоти з використанням періодату натрію. Прищеплена полімеризація стиренсульфокисло-

ти з використанням натрій періодату як окисника відбувалась за схемою (4):



Окиснення гідроксильних груп целюлози під дією NaIO_4 проходить через стадію утворення макрорадикалів целюлози, які й ініціюють прищеплену кополімеризацію стиренсульфокислоти (ССК) на поверхні мембран [10].

Ступінь модифікування мембрани можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану. Вимірювання водопроникності модифікованих полістиренсульфокислотою мембран показало, що прищеплення ССК до поверхні целюлозних мембран супроводжувалось незначним зниженням (на 15%) водопроникності модифікованих мембран (табл. 2).

Таблиця 2. Водопроникність вихідної целюлозної мембрани та мембран, модифікованих полістиренсульфокислотою ($C_{\text{ССК}} = 3\%$, тривалість прищеплення – 4 год.), J_v , л/м²хгод.

Вихідна мембрана	Модифікована мембрана	
	NaIO_4	$\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$
296, 44	252, 52	284, 10

Для підтвердження прищеплення стиренсульфокислоти до поверхні целюлозних мембран використовували метод ІЧ спектроскопії. З ІЧ-спектра, представленого на рис. 1, видно, що прищеплення стиренсульфокислоти до поверхні целюлозних мембран викликає зміщення смуги валентних коливань групи OH (3324.8 см^{-1}) в структурі целюлози у більш довгохвильову ділянку

($3376,6\text{ см}^{-1}$), зменшення її інтенсивності, а також деформацію цього піка, що пов'язано з накладанням валентних коливань ароматичного кільця прищепленої полістиренсульфокислоти [13].

Прищеплення стиренсульфокислоти до поверхні мембран супроводжується збільшенням негативного значення ζ -потенціалу поверхні (табл. 3) за рахунок появи на поверхні сильноокислених сульфогруп.

Таблиця 3. Значення ζ -потенціалу поверхні мембран, модифікованих стиренсульфокислотою

Концентрація стиренсульфокислоти, %	Тривалість прищеплення, год	ζ - потенціал, мВ *	
		ініціатор NaIO_4	ініціатор $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$
1	1	- 7,51	-7,01
	2	- 8,64	-7,48
	3	- 10,01	- 7,99
	4	- 10,77	- 8,90
2	1	- 10,25	- 8,25
	2	- 11,01	- 9,75
	3	- 11,82	-10,45
	4	- 12,85	-11,44
3	1	- 12,01	-10,10
	2	- 12,35	-11,88
	3	- 13,48	- 12,32
	4	- 15,15	-13,91

* ζ – потенціал поверхні немодифікованої мембрани дорівнює – 6,10 мВ

Як видно із даних, наведених у табл. 3, найефективніше відбувається прищеплення стиренсульфокислоти з розчину концентрацією 3 % при тривалості прищеплення 4 год. За таких умов спостерігали найбільшу зміну ζ -потенціалу поверхні модифікованої полістиренсульфокислотою мембрани (–15,15 мВ) порівнянно з немодифікованою.

Для визначення ПОЕ модифікованих мембран будували диференційні криві потенціометричного титрування (як приклад, на рис. 2 пред-

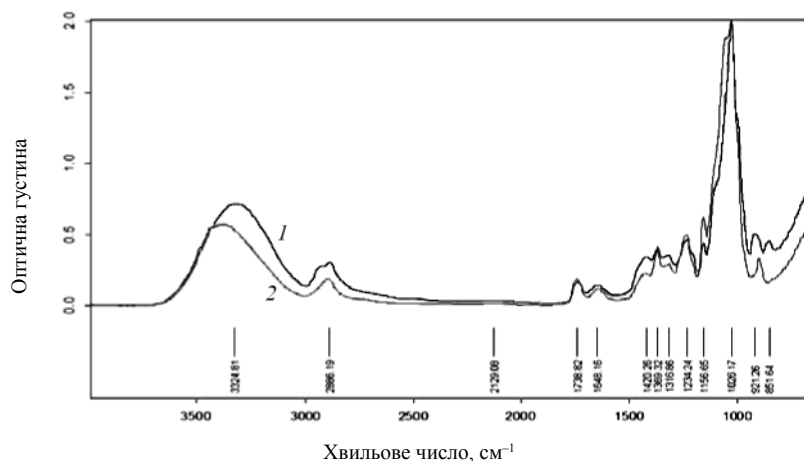


Рис. 1. ІЧ-спектри немодифікованої целюлозної мембрани (1) та мембрани, модифікованої полістиренсульфокислотою (2). Тривалість прищеплення – 2 год, ініціатор – NaIO_4 , $C_{\text{ССК}} = 2\%$

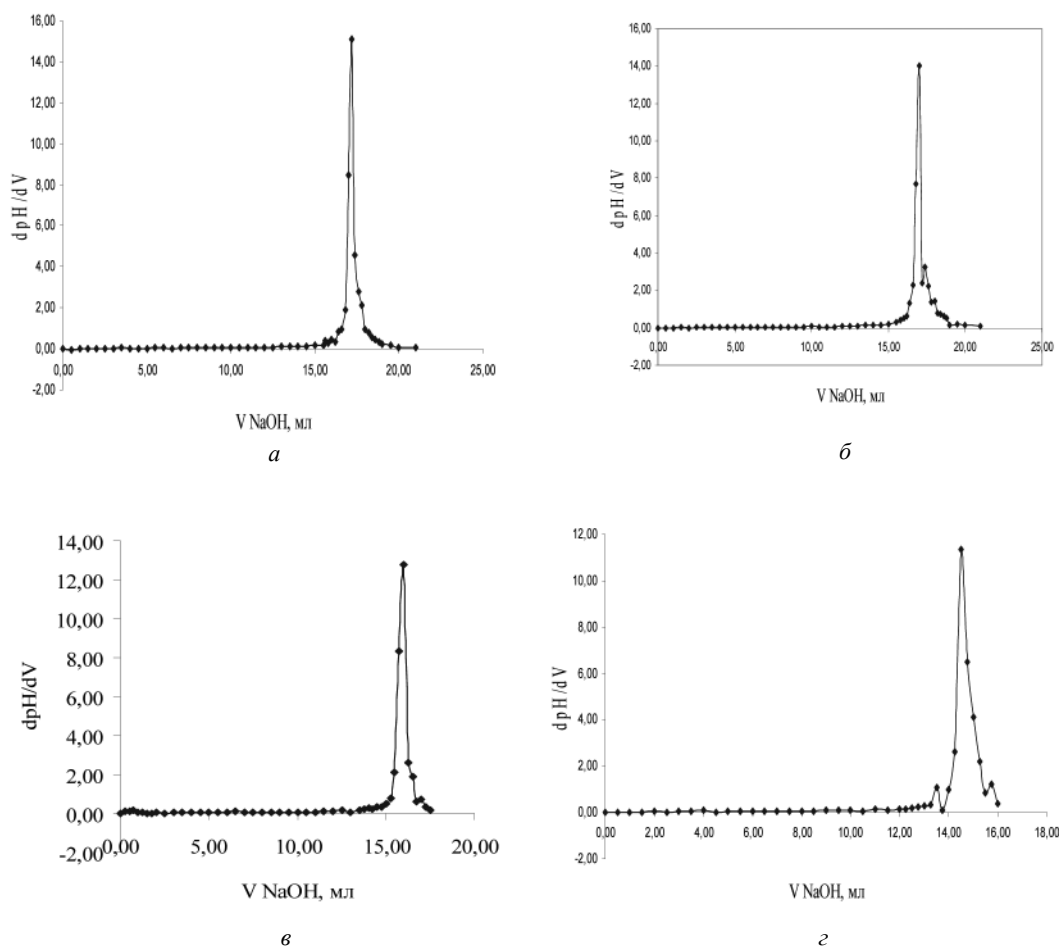


Рис. 2. Диференційні криві потенціометричного титрування для визначення ПОЄ мембран, модифікованих прищепленою кополімеризацією стиренсульфокислоти з концентрацією 3 % (ініціатор – NaIO_4). Тривалість прищеплення: а – 1 год.; б – 2 год.; в – 3 год.; г – 4 год. $C_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л

ставлені диференційні криві при $C_{\text{ССК}} = 3\%$; $C_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л).

На рис. 3 представлені диференційні криві потенціометричного титрування для визначення ПОЄ модифікованих мембран залежно від тривалості прищеплення стиренсульфокислоти та її концентрації. Зміна об'ємного потоку води крізь модифіковані мембрани вказує на те, що ступінь прищеплення стиренсульфокислоти в присутності NaIO_4 зростає зі збільшенням концентрації мономера у розчині та тривалості прищеплення. Так, найефективніше відбувається прищеплення стиренсульфокислоти до поверхні целюлозних мембран з розчину концентрацією 3 % та при тривалості прищеплення 4 год, про що свідчить найбільше значення ПОЄ таких мембран (2,2 ммоль/г).

*Прищеплена кополімеризація
стиренсульфокислоти з використанням
системи $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$*

Для модифікування поверхні мембран окисно-відновною системою $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$ зразки це-

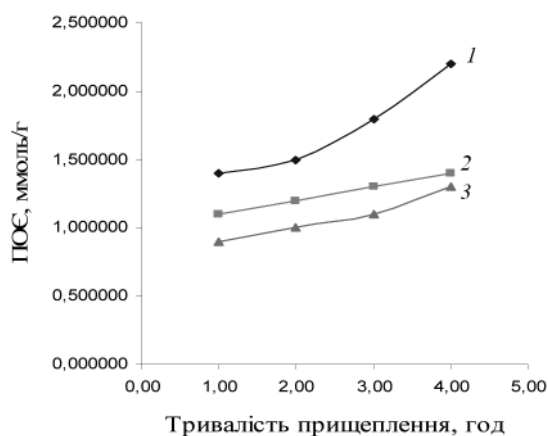


Рис. 3. Залежність ПОЄ целюлозних мембран від тривалості прищеплення стиренсульфокислоти з розчинів різної концентрації. Концентрація стиренсульфокислоти: 1 – 3 %, 2 – 2 %, 3 – 1 %.

люлозних мембран обробляли водним розчином солі церію $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (10 ммоль/л) та нітратної кислоти HNO_3 (0,06 моль/л) протягом 1 год при температурі 323 К. Потім мембрани промивали дистильованою водою та занурювали

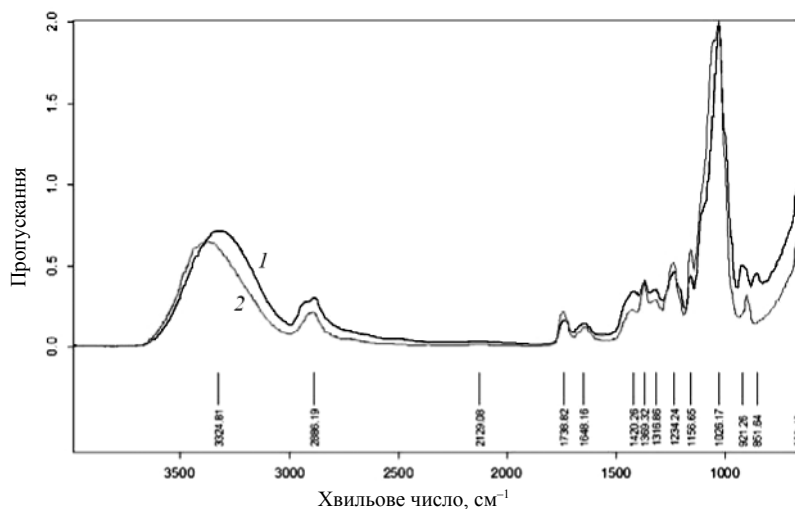


Рис. 4. ІЧ-спектри немодифікованої целюлозної мембрани (1) та мембрани, модифікованої полістиренсульфокислотою (2). Тривалість прищеплення – 2 год, ініціатор – $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$, $C_{\text{ССК}} = 2\%$

у водний розчин стиренсульфокислоти. Реакція радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфокислоти на поверхні целюлозних мембран протікала при температурі 323 К; концентрація стиренсульфокислоти становила 1, 2 та 3 %. Процес прищепленої кополімеризації тривав 1, 2, 3 та 4 год. Реакцію зупиняли шляхом промивання зразків мембран дистильованою водою.

Утворення макрорадикалів целюлози в присутності окисно-відновної системи $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$, які ініціюють прищеплену кополімеризацію стиренсульфокислоти на поверхні целюлозних мембран, представлено схемою (1), а власне прищеплена кополімеризація протікає аналогічно схемі (4).

Модифікування поверхні целюлозних мембран шляхом прищепленої кополімеризації стиренсульфокислоти з розчину концентрацією 3% при тривалості прищеплення 4 год супроводжується зниженням їхньої водопроникності лише на 5 % через невеликий ступінь прищеплення мономера (табл. 2).

Для підтвердження наявності прищеплених ланцюгів полістирен-сульфокислоти на поверхні целюлозних мембран використовували метод ІЧ спектроскопії. На ІЧ-спектрі, який характеризує структуру модифікованої целюлозної мембрани (рис. 4), спостерігався зсув смуги валентних коливань групи ОН целюлози ($3324,8 \text{ cm}^{-1}$) у більш довгохвильову ділянку ($3365,1 \text{ cm}^{-1}$) порівняно з немодифікованою мембраною та зменшення її інтенсивності. Це свідчить про зменшення кількості ОН-груп у структурі целюлози за рахунок прищеплення стиренсульфокислоти. Деформація піка вказує на можливість накладання смуги коливань ароматичного кільця стиренсульфокислоти.

Зміна ζ -потенціалу поверхні модифікованих полістиренсульфокислотою мембран представ-

лена в табл. 3. Як видно з цієї таблиці, негативне значення ζ -потенціалу поверхні зростало зі збільшенням концентрації розчину мономера та тривалості процесу прищеплення. Максимальна зміна ζ -потенціалу поверхні модифікованої целюлозної мембрани (-13.91 мВ) спостерігається при концентрації мономера 3 % та тривалості прищеплення 4 год.

Для визначення ПОЕ модифікованих мембран будували диференційні криві потенціометричного титрування (як приклад рис. 5).

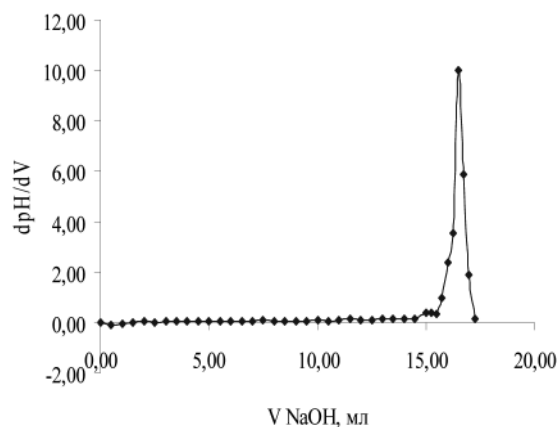


Рис. 5. Диференційна крива потенціометричного титрування для визначення ПОЕ мембрани, модифікованої прищепленою кополімеризації стиренсульфокислоти з концентрацією 3 %. Ініціатор – $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$. Тривалість прищеплення – 4 год. $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ моль/л}$

На основі диференційних кривих потенціометричного титрування визначали ПОЕ модифікованих целюлозних мембран (рис. 6). Аналізуючи дані графічних залежностей, ми дійшли висновку, що ПОЕ модифікованих мембран зростає зі збільшенням концентрації стиренсульфокислоти та тривалості її прищеплення. Максимальне значення ПОЕ ($1,65 \text{ ммоль/г}$) дося-

гається при модифікації целюлозних мембран стиренсульфою з концентрацією 3 % протягом 4 год.

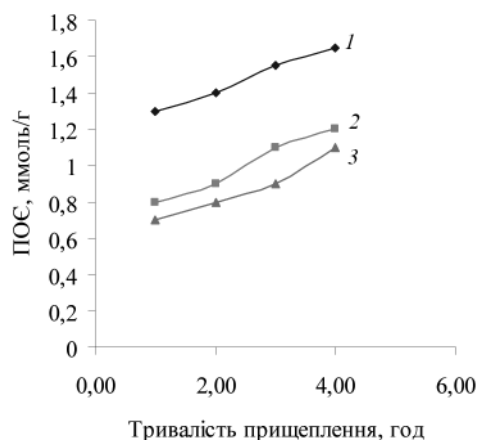


Рис. 6. Залежність ПОС целюлозних мембран від тривалості прищеплення стиренсульфою з розчинів різної концентрації. Концентрація стиренсульфою: 1 – 3 %, 2 – 2 %, 3 – 1 %.

Отже, функціоналізація поверхні целюлозних мембран сульфовмісними мономерами є перспективним напрямом одержання гідрофільних заряджених мембран. Порівняння результатів, отриманих при дослідженні целюлозних мембран, модифікованих різними способами ініціювання, вказує на те, що більш ефективним ініціатором процесу прищепленої кополімеризації стиренсульфою до поверхні мембрани є періодат натрію.

Висновки

Розроблено методики хімічного модифікування поверхні целюлозних мембран шляхом радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфо-кислоти з використанням двох окисно-відновних ініціюючих систем $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$ та NaIO_4 . Показано, що прищеплення стиренсульфо-кислоти супроводжується зміщенням смуги валентних коливань ОН-групи ($3324,8 \text{ см}^{-1}$) у більш довгохвильову ділянку та зменшення її інтенсивності, що свідчить про зменшення кількості гідроксильних груп у структурі целюлози і, відповідно, про їх участь у процесі прищеплення. Встановлено, що значно ефективнішим ініціатором процесу прищепленої кополімеризації стиренсульфо-кислоти до поверхні целюлозних мембран є періодат натрію, причому найбільшу ПОС (2,2 ммоль/г) мають целюлозні мембрани, модифіковані стиренсульфою з концентрацією розчину 3 % та при тривалості прищеплення 4 год. За цих умов модифікації спостерігались також найбільш суттєві зміни ζ – потенціалу поверхні целюлозних мембран (з $-6,10 \text{ мВ}$ до $-15,15 \text{ мВ}$). Модифікування поверхні целюлозних мембран стиренсульфо-кислотою може значно розширити їх функціональні характеристики. Наявність фіксованого негативного заряду на поверхні целюлозних мембран підвищує їх селективність щодо однойменно заряджених низько- та високомолекулярних йоногенних сполук, наприклад гумінових кислот, що містяться в значних кількостях у природних водах.

- Kariduraganavar M. Y. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications / M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur et al. // *Desalination*. – 2006. – P. 225–246.
- Брик М. Т. Енциклопедія мембран / М. Т. Брик. – Київ: Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – 656 с.
- Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
- Русанов А. Л. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачёв, К. Мюллен // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71. – № 9. – С. 862–875.
- Michael A. Alternative polymer systems for proton exchange membranes / A. Michael, H. Ghassemi, Yu. S. Kim et al. // *Chem. Rev.* – 2004. – P. 4587–4612.
- Добровольский Ю. А. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Добровольский Ю. А., Писарева А. В., Леонова Л. С. и др // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2004. – № 12. – С. 36–41.
- Salam M. A. Graft copolymerization of methylacrylonitrile monomer onto sulfonated jute – cotton blended fabric / M. A. Salam // *J. of Textile and Apparel*. – 2005. – Vol. 4. – P. 1–12.
- Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1967. – 176 с.
- Самойлов В. И. Синтез привитых сополимеров с использованием окислительно-восстановительной системы / В. И. Самойлов, Б. П. Морин // *Хим. волокна*. – 1972. – № 2. – С. 38–40.
- Морин Б. П. Новые окислительно-восстановительные системы в синтезе привитых сополимеров целлюлозы / Б. П. Морин, З. А. Роговин // *Высокомолек. соед.* – 1976. – № 10. – С. 2147–2160.
- Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальфбрайх. – М.: Химия, 1979. – 208 с.
- Шурц Дж. Синтез привитых сополимеров целлюлозы / Дж. Шурц // *Химия и технология полимеров*. – 1963. – № 7. – С. 61–76.
- Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 510 с.
- Лившиц Р. М. Механизм иницирования привитой сополимеризации целлюлозы с винильными мономерами / Р. М. Лившиц, С. А. Алачев, З. А. Роговин // *Высокомолек. соед.* – 1964. – № 4. – С. 655–657.
- Лившиц Р. М. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом в присутствии солей четырехвалентного церия / Р. М. Лившиц, З. А. Роговин // *Сб. Целлюлоза и ее производные*. – 1963. – С. 12–17.
- Лившиц Р. М. Синтез привитых сополимеров целлюлозы и карбоцепных полимеров с использованием пирофосфата трехвалентного марганца / Р. М. Лившиц, З. А. Роговин // *Химические волокна*. – 1963. – № 6. – С. 38–40.
- Лившиц Р. М. Синтез привитых сополимеров модифицированной целлюлозы с использованием соединений пятия-

- лентного ванадія / Р. М. Лившиц, Л. М. Левитес // Высокомолек. соед. – 1964. – № 9. – С. 1624–1628.
18. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М. : Химия, 1977. – 396 с.
19. Васильев В. П. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М. : Химия, 2000. – 241 с.

A. Burban, L. Solodka, I. Boris, L. Momot

GRAFT COPOLYMERIZATION OF THE SULFOCONTAINING MONOMERS ON THE SURFACE OF CELLULOSE MEMBRANES

The effective methods of the chemical modification of cellulose membranes surface were developed. By radical graft copolymerization of styrenesulfonic acid to the surface of cellulose membranes the charged membranes with new functional characteristics were obtained, that extends the fields of their application considerably. By the method of IR spectroscopy the chemical grafting of styrenesulfonic acid to the surface of cellulose membrane was established. The complete exchange capacity of the chemically modified membranes was determined by potentiometer titration and the presence of charge on their surface it was confirmed data on the change of ζ -potential of cellulose membranes surface.

УДК 542.816:66.081

*Горобець А. В., Вакулюк П. В., Фуртат І. М., Бурбан А. Ф.,
Вортман М. Я., Лемешко В. М., Клименко Н. С., Шевченко В. В.*

БАКТЕРИЦИДНІ ФЛУОРОВМІСНІ МЕМБРАНИ, СФОРМОВАНІ В ПРИСУТНОСТІ ГУАНІДИНІЙВМІСНИХ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПОЛІМЕРІВ

*Отримано бактерицидні флуоровмісні мембрани шляхом їх формування методом інверсії фаз з розчинів кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену, що містили добавки гуанідинійвмісних низькомолекулярних полімерів. Показано, що вміст поліоксипропіленгуанідинійвмісних сполук (ПОГС) у формувальному розчині суттєво впливає на транспортні характеристики сформованих мембран. Досліджено бактерицидні властивості флуоровмісних мембран відносно грампозитивної (*Staphylococcus aureus*) та грамнегативної (*Escherichia coli*) бактерій. Встановлено, що вміст низькомолекулярних полімерів у формувальній суміші надає отриманим мембранам стабільних бактерицидних властивостей.*

Мембранні технології широко застосовуються в промисловості, однак загальною проблемою при експлуатації мембранних установок є біообросання мембран, яке веде до погіршення продуктивності процесу та вторинної біоконтамінації очищеної води клітинами та продуктами їх метаболізму [1]. Сьогодні в світовій практиці використовується дезинфекція обладнання, яка погіршує властивості мембран та збільшує експлуатаційні затрати, а у випадку щільних зворотнотісних мембран часто не досягає своєї мети. Мембрани, що містять на поверхні та в об'ємі речовини з функціональни-

ми групами, які здатні не тільки пригнічувати, а й знешкоджувати мікроорганізми, дозволять значною мірою вирішити цю проблему.

Бактерицидні властивості виявляють речовини, що містять такі іоногенні групи, як четвертинні амонієві, альдегідні, пероксидні, аміні, хлорамінні та інші [2–5]. З метою надання мембранам функціональних властивостей зазначені групи вводять у полімер мембрани з допомогою хімічного та фізико-хімічного модифікування поверхні мембрани речовинами певних складу та хімічної будови [6, 7].